

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-077976

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08K 3/26

C08K 7/08

C08K 7/10

C09K 3/10

(21)Application number : 07-309887

(71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1995

(72)Inventor : SHIBATA HIROSHI  
TAKIYAMA SHIGEO  
OIDE KAZUNORI  
FUJIWARA TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 07196143 Priority date : 07.07.1995 Priority country : JP

## (54) MODIFIED SILICONE SEALANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified silicone sealant compsn. which is prevented from joint seal splitting, has an improved capability of following the expansion and contraction of a joint, and can form a joint seal with good appearance by incorporating a specified amt. of calcium carbonate whiskers into the same.

SOLUTION: This compsn. contains 1-30wt.% calcium carbonate whiskers, pref. having a length of 2-30 $\mu$ m and an aspect ratio of 4 or higher. When a modified silicone sealant widely used now for sealing the joints of buildings is used for sealing the joints between siding boards, the large size of the board causes a gap between the board and the sealant due to the shrinkage of the board, causing joint seal splitting. This compsn., contg. the whiskers, can form a joint seal which is prevented from splitting, has an improved capability of following the movement (expansion and contraction) of joints, and has a good appearance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3421489

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The conversion silicone system sealing material constituent characterized by making a whisker-like calcium carbonate contain one to 30% of the weight.

[Claim 2] The conversion silicone system sealing material constituent according to claim 1 whose aspect ratio the die length of a whisker-like calcium carbonate is four or more in 2-30 micrometers.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] It relates to the conversion silicone system sealing material constituent which has a good appearance while it prevents the so-called joint piece, if this invention is used in more detail about a conversion silicone system sealing material constituent as a sealing material for holding the joint sections, such as a building, the joint section, watertights, such as a crack, and an airtight, for example, there is in the case of the above-mentioned joint section.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conversion silicone system sealing material is widely used as a sealing material of the joint section of a building. A siding board is used in recent years instead of especially using plaster in an individual residence, and a conversion silicone system sealing material's need is increasing rapidly. By the way, when a siding board is used, since this board is large, a clearance is generated between a board and a sealing material by contraction of a board, and there is a problem of raising a joint piece.

[0003] In order to maintain the adhesive property of a sealing material and a siding board, the sealing material of a low modulus which weakened stability is used by adjusting a catalyst. In this case, when a siding board is shrunken after construction, since it can be coped with by the approach of adjusting the above-mentioned catalyst, it does not become especially a problem. However, when a siding board is expanded and contracted under the effect of temperature or humidity and it comes to repeat this telescopic motion, the flattery nature to a motion of a joint is needed for a sealing material. If a sealing material's stability is reduced by adjustment of the above-mentioned catalyst, when a sealing material is shrunken by this, a wrinkling occurs and the siding board has painted [ elongation and ] on the surface of a sealing material while a fall on the strength takes place, a result worsened remarkably will be brought [ appearance / a lifting and ] in degradation of a paint film. That is, the correspondence to the joint piece and poor appearance which originate in repeating telescopic motion of a siding board only by adjustment of a catalyst is difficult.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention raises the flattery nature to a motion (telescopic motion) of a joint, and offers the good conversion silicone system sealing material constituent of an appearance while it prevents a joint piece in view of this actual condition.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the problem of such a joint piece and an appearance, when this invention persons advanced research wholeheartedly about the filler for conversion silicone sealing materials, they came to complete a header and this invention for the desired end being attained by carrying out specified quantity combination of the whisker-like calcium carbonate. That is, this invention makes the contents the conversion silicone system sealing material constituent characterized by making a whisker-like calcium carbonate contain one to 30% of the weight.

[0006] The conversion silicone resin used by this invention is well-known in itself, and is a polymer which contains the hydrolysis nature silyl radical which hydrolysis nature machines, such

as an alkoxy group, a halogen atom, an acyloxy radical, an alkenyloxy radical, an amide group, and an oxime radical, combined with Si radical at the chain end, and makes the repeating unit of propylene oxide a frame.

[0007] As for the whisker-like calcium carbonate used by this invention, it is desirable that die length is [ 2-30 micrometers of aspect ratios ] four or more in 5-20 micrometers more preferably. There is an inclination for a joint piece to tend to happen [ die length ] by less than 2 micrometers, and for bond strength to fall. When exceeding 30 micrometers, a sealing material's surface smooth nature tends to be inferior. Such a whisker-like calcium carbonate is easily manufactured by JP,3-88714,A by the approach of a publication.

[0008] It uses by this invention and the surface preparation of a \*\*\*\* whisker-like calcium carbonate should just perform surface active agents, such as a fatty acid and rosin, or titanate, and silane coupling agent processing if needed.

[0009] In this invention, the content of a whisker-like calcium carbonate is 2 - 15 % of the weight preferably one to 30% of the weight. Dynamic endurance cannot be demonstrated if there are few contents of a whisker calcium carbonate than 1 % of the weight. Moreover, if there are more contents of a whisker-like calcium carbonate than 30 % of the weight, a sealing material's viscosity will turn into dilatant viscosity, and workability will worsen.

[0010] As other bulking agents used for this invention, whitening, a colloid calcium carbonate, clay, talc, titanium oxide, a zinc oxide, colloidal silica, etc. can use it as the extending agent of a sealing agent, and a viscosity controlling agent, for example, these are independent -- or two or more sorts are used, combining.

[0011] As a curing catalyst used for this invention, a tin system catalyst and amine systems, such as octylic acid tin, dibutyltin laurate, dibutyltin dioctoate, dibutyltin oxide, and dioctyl tin oxide, can be used, for example, these are independent -- or two or more sorts are used, combining. In order to raise the adhesion of a sealing material and a siding board, these catalysts can be set up so that a sealing material's stability may be reduced. The amount of a curing catalyst is used in 0.5 - 3.0% of the weight of the range.

[0012] As a plasticizer used for this invention, FUTARU system ester systems, such as dioctyl phthalate (DOP), a fatty-acid-ester system, a glycol ester system, etc. can be used. these are independent -- or two or more sorts are used, combining. The amount of a plasticizer is used in 10 - 30% of the weight of the range.

[0013] In the conversion silicone system sealing material constituent of this invention, one sort, such as a color pigment, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, an adhesive amelioration agent, an antioxidant, a metal deactivator, anti-ozonant, light stabilizer, and a foaming agent, or two sorts or more may be added further if needed.

[0014]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not restricted at all by these examples.

[0015] the conversion silicone resin (Kaneka Co., Ltd. --) of number of copies shown in examples 1, 2, and 3 and the example 1 of a comparison, and two table 1 As opposed to the KANEKA MS polymer A plasticizer ( diamond sizer by Mitsubishi Kasei vinyl incorporated company DOP), Whiting ( [ by Maruo Calcium Co., Ltd. ] super SS), Mixed stirring was carried out for 5 minutes, carrying out vacuum degassing in addition with the loadings which show a whisker-like calcium carbonate ( WISUKARU [ by Maruo Calcium Co., Ltd. ] die length of 20 micrometers, diameter of 1 micrometer), and Aerosil (trade name, product made from Japanese Aerosil 200) in Table 1, and the base material (a) was obtained. Octylic acid tin (product made from KISHIDA chemistry) was added as a curing catalyst to the obtained base material (a), and the conversion silicone system sealing material constituent was obtained.

[0016]

[Table 1]

分 類	配 合					
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基 材	MSポリマー	50	50	50	50	50
	DOP	30	30	50	50	30
	滑剤 炭酸カルシウム	95	90	80	100	99
	70μm	2	2	2	2	2
	粒径・状 炭酸カルシウム	5	10	20	0	1
触 媒	オクチル酸スズ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0017] The engine performance was evaluated by the following approach about the basis (a) and sealing material constituent which were obtained in the above-mentioned examples 1-3 and the examples 1-2 of a comparison. A result is shown in Table 2.

[0018] Test for viscosity: The viscosity of a basis (a) was measured using the B8U mold viscometer.

[0019] H mold tensile strength: Stiffen each sealing material constituent and it is JIS. It measured by the approach of A5758.

[0020] Adhesive property: Three-stage evaluation was carried out by the following criteria. O : good What is carrying out ingredient destruction.

\*\*: He is a defect a little. Although ingredient destruction is carried out, interfacial peeling is accepted in part.

x: Defect What is carrying out interface destruction.

[0021] Flattery nature: In the above-mentioned H mold tensile strength test, after fixing a hardened material for one week in the condition of having lengthened 50%, the flattery nature to a motion (telescopic motion) of a sealing material's joint was evaluated by measuring H mold tensile strength (residual stress), and evaluating an adhesive property.

[0022]

[Table 2]

分 類		配 合					
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3 (1)
粘 度	1 rpm(×10 <sup>4</sup> cp)	250	260	285	240	245	測定不能
	10rpm(×10 <sup>4</sup> cp)	40.0	42.0	44.5	39.5	39.8	測定不能
強 度	11層引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	5.00	5.20	5.20	4.00	4.20	--
	接着性	○	○	○	×	×	—
造 形 性	H型引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	3.25	3.45	3.52	1.95	2.35	--
	接着性	○	○	○	×	△	—

(1) The sealing material constituent became dry and the example 3 of a comparison was not able to create a test piece.

[0023]

[Effect of the Invention] While a sealing material's joint piece is prevented by the conversion silicone system sealing material constituent by carrying out the amount mixing of specification of the whisker-like calcium carbonate as above-stated, the flattery nature to a motion (telescopic motion) of a joint is improved, and a good appearance can be acquired.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77976

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R X		C 0 8 L 83/04	L R X
C 0 8 K 3/26			C 0 8 K 3/26	
		7/08		7/08
		7/10		7/10
C 0 9 K 3/10			C 0 9 K 3/10	G
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-309887

(22) 出願日 平成7年(1995)11月1日

(31) 優先権主張番号 特願平7-196143

(32) 優先日 平7(1995)7月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72) 発明者 柴田 洋志

兵庫県明石市魚住町西岡1692 101号

(72) 発明者 瀧山 成生

兵庫県神戸市垂水区大町4丁目1-1

(72) 発明者 大井手 和憲

兵庫県神戸市垂水区高丸8丁目8-212

(72) 発明者 藤原 敏男

兵庫県姫路市大塩町292-4

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 変性シリコーン系シーリング材組成物

(57) 【要約】

【課題】 目地切れを防止し、良好な外観を呈するシーリング材組成物を提供する。

【解決手段】 ウィスカー状炭酸カルシウムを1~30重量%含有せしめたことを特徴とする変性シリコーン系シーリング材組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウィスカー状炭酸カルシウムを1～30重量%含有せしめたことを特徴とする変成シリコン系シーリング材組成物。

【請求項2】 ウィスカー状炭酸カルシウムの長さが2～30 $\mu\text{m}$ でアスペクト比が4以上である請求項1記載の変成シリコン系シーリング材組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、変成シリコン系シーリング材組成物に関し、更に詳しくは、建築物などの目地部、ジョイント部や、ひび割れなどの水密、気密を保持するためのシーリング材として使用され、例えば、上記目地部の場合にあっては、所謂目地切れを防止するとともに、良好な外観を有する変成シリコン系シーリング材組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】変成シリコン系シーリング材は、建築物の目地部のシーリング材として広く使用されている。近年、特に個人住宅では壁土を使用するかわりにサイディングボードが使用され、変成シリコン系シーリング材の需要が急増している。ところで、サイディングボードを使用した場合においては該ボードが大きいので、ボードの収縮によりボードとシーリング材との間に隙間が生じ、目地切れを起こすという問題がある。

【0003】シーリング材とサイディングボードの接着性を維持するため、触媒を調整することにより復元力を弱めた、低モジュラスのシーリング材が使用されている。この場合、施工後にサイディングボードが縮む場合は、上記した触媒を調整する方法により対処できるので特に問題とはならない。しかし、サイディングボードは温度や湿度の影響で伸縮し、この伸縮を繰り返すようになると、シーリング材には目地の動きに対する追従性が必要となる。上記した触媒の調整によりシーリング材の復元力を低下させると、強度低下が起こるとともにサイディングボードが伸び、これによりシーリング材が縮む時にしわが発生し、シーリング材の表面に塗装を施している場合には塗膜の劣化を起こし、外観を著しく悪化させる結果となる。すなわち、触媒の調整のみでは、サイディングボードの伸縮を繰り返すことに起因する目地切れや外観不良に対する対応は困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる実情に鑑み、目地切れを防止するとともに、目地の動き（伸縮）に対する追従性を向上させ、外観の良好な変成シリコン系シーリング材組成物を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような目地切れ及び外観の問題を解決するために変成シリコン系シーリング材用フィラーについて鋭意研究を進めた

ところ、ウィスカー状炭酸カルシウムを所定量配合することにより、所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明はウィスカー状炭酸カルシウムを1～30重量%含有せしめたことを特徴とする変成シリコン系シーリング材組成物を内容とする。

【0006】本発明で用いられる変成シリコン樹脂はそれ自体公知のものであり、Si基にアルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、アミド基、オキシム基等の加水分解性基が結合した加水分解性シリル基を分子鎖末端に含有しかつプロピレンオキシドの繰返し単位を骨格とするポリマーである。

【0007】本発明で用いられるウィスカー状炭酸カルシウムは、好ましくは長さが2～30 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5～20 $\mu\text{m}$ でアスペクト比が4以上であることが好ましい。長さが2 $\mu\text{m}$ 未満では目地切れが起こり易く、また接着強度が低下する傾向がある。30 $\mu\text{m}$ を越える場合はシーリング材の表面平滑性が劣る傾向がある。このようなウィスカー状炭酸カルシウムは、例えば特開平3-88714に記載の方法で容易に製造される。

【0008】本発明で用いられるウィスカー状炭酸カルシウムの表面処理は、必要に応じて、脂肪酸、ロジン等の界面活性剤またはチタネート、シランカップリング剤処理を行えばよい。

【0009】本発明において、ウィスカー状炭酸カルシウムの含有量は1～30重量%、好ましくは2～15重量%である。ウィスカー状炭酸カルシウムの含有量が1重量%より少ないと、動的耐久性を発揮することができない。また、ウィスカー状炭酸カルシウムの含有量が30重量%より多いと、シーリング材の粘性がダイラタントな粘性となり作業性が悪くなる。

【0010】本発明に用いられる他の充填剤としては、例えば重質炭酸カルシウム、コロイド炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛、コロイダルシリカ等がシーリング剤の増量剤、粘度調整剤として使用できる。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用される。

【0011】本発明に用いられる硬化触媒としては、例えばオクチル酸スズ、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド等のスズ系触媒及びアミン系が使用できる。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用される。これらの触媒は、シーリング材とサイディングボードとの密着性を向上させるためにシーリング材の復元性を低下させるように設定することができる。硬化触媒の量は0.5～3.0重量%の範囲で用いられる。

【0012】本発明に用いられる可塑剤としては、ジオクチルフタレート（DOP）等のフタル系エステル系や脂肪酸エステル系、グリコールエステル系等が使用でき

る。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用される。可塑剤の量は10～30重量%の範囲で用いられる。

【0013】本発明の変成シリコン系シーリング材組成物には、さらに必要に応じて、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、接着性改良剤、老化防止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、発泡剤等の1種又は2種以上を添加してもよい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。

【0015】実施例1、2、3及び比較例1、2

\*

\*表1に示す部数の変成シリコン樹脂（鐘淵化学工業株式会社、カネカMSポリマー）に対し可塑剤（三菱化成ビニル株式会社製 ダイアサイザー DOP）、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製 スーパーSS）、ウィスカ状炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製 ウィスカル 長さ20 $\mu$ m、直径1 $\mu$ m）及びアエロジル（商品名、日本アエロジル社製 200）を表1に示す配合量で加え、真空脱泡しながら5分間混合攪拌し、基材（a）を得た。得られた基材（a）に硬化触媒としてオクチル酸スズ（キシダ化学製）を添加し、変成シリコン系シーリング材組成物を得た。

【0016】

【表1】

分類		配合					
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基 剤	MSポリマー	50	50	50	50	50	50
	DOP	30	30	30	50	30	30
	重質炭 酸カルシウム	95	90	80	100	99	40
	アエロジル	2	2	2	2	2	2
	ウィスカ 状 炭酸カルシウム	5	10	20	0	1	60
触 媒	オクチル酸スズ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【0017】上記実施例1～3、比較例1～2で得られた基剤（a）及びシーリング材組成物について、下記の方法により性能を評価した。結果を表2に示す。

【0018】粘度試験：基剤（a）の粘度をB8U型粘度計を用いて測定した。

【0019】H型引張強度：各シーリング材組成物を硬化させ、JIS A5758の方法で測定した。

【0020】接着性：下記の基準により3段階評価した。

○：良好 材料破壊しているもの。

△：やや不良 材料破壊しているが、一部界面剥離が認められる。

×：不良 界面破壊しているもの。

【0021】追従性：上記H型引張強度テストにおいて、50%伸ばした状態で硬化物を1週間固定した後、H型引張強度（残留応力）を測定し、また接着性を評価することにより、シーリング材の目地の動き（伸縮）に対する追従性を評価した。

【0022】

【表2】

分 類		配 合					
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3 (1)
粘 度	1 rpm( $\times 10^4$ cp)	250	260	285	240	245	測定不能
	10rpm( $\times 10^4$ cp)	40.0	42.0	44.5	39.5	39.8	測定不能
強 度	H型引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	5.00	5.20	5.20	4.00	4.20	—
	接着性	○	○	○	×	×	—
追 従 性	H型引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	3.25	3.45	3.52	1.95	2.35	—
	接着性	○	○	○	×	△	—

(1) 比較例3はシーリング材組成物がばさばさになり、テストピースが作成できなかった。

【0023】

【発明の効果】叙上のとおり、変成シリコン系シーリング材組成物にウィスカ状炭酸カルシウムを特定量混

入することにより、シーリング材の目地切れが防止されるとともに、目地の動き（伸縮）に対する追従性が改良され、良好な外観を得ることができる。